

· 化学成分 ·

池杉的化学成分研究

李子强¹, 谭宁华^{2*}, 张玉梅², 段 静^{1*}

(1. 辽宁医学院药学院, 辽宁 锦州 121000; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究杉科植物池杉的化学成分。方法 运用硅胶、凝胶柱色谱进行分离纯化, 根据波谱数据进行结构鉴定。结果 从池杉的枝叶中分离得到14个化合物。通过核磁共振谱、质谱等波谱分析手段鉴定了其中6个化合物的结构, 分别为: 四氢-2, 4-二(4-羟基苯基)-2H-吡喃-3, 5-二醇 [tetrahydro-2, 4-bis(4-hydroxyphenyl)-2H-pyran-3, 5-diol, I], 3, 5-二(4-羟基苯基)-4-戊烯-1, 2-二醇 [3, 5-bis(4-hydroxyphenyl)-4-pentene-1, 2-diol, II], 3, 5, 7, 3', 5'-五羟基黄酮 [3, 5, 7, 3', 5'-pentahydroxyflavan, III], 4-(2, 3-二氢-3-羟甲基-5-(3-羟丙基)-7-甲氧基苯并呋喃-2-基)-2-甲氧基苯酚 [4-(2, 3-dihydro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-2-yl)-2-methoxyphenol, IV], 2-(3, 4-二甲氧基苯氧基)-四氢-6-羟甲基-2H-吡喃-3, 4, 5-三醇 [2-(3, 4-dimethoxyphenoxy)-tetrahydro-6-(hydroxymethyl)-2H-pyran-3, 4, 5-triol, V], 2, 5-二氢-3, 5-二(4-羟基苯基)-2-呋喃甲醇 [2, 5-dihydro-3, 5-bis(4-hydroxyphenyl)-2-furanmethanol, VI]。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为池杉吡喃醇 (ascendenpyranol), 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 池杉; 杉科; 池杉吡喃醇

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0645-04

Chemical constituents of *Taxodium ascendens*LI Zi-qiang¹, TAN Ning-hua², ZHANG Yu-mei², DUAN Jing¹

(1. College of Pharmacy, Liaoning Medical University, Jinzhou 121000, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Taxodium ascendens* collected in Yunnan Province of China. **Methods** Column chromatography techniques were used for separation and purification of the compounds and extensive spectral analyses including 2D NMR spectrum were employed for structural elucidation. **Results** Fourteen compounds were isolated from the branches and leaves of *T. ascendens*. Structures of six compounds were identified by ¹³C-NMR, ¹H-NMR, and MS as following: tetrahydro-2, 4-bis(4-hydroxyphenyl)-2H-pyran-3, 5-diol (I), 3, 5-bis(4-hydroxyphenyl)-4-pentene-1, 2-diol (II), 3, 5, 7, 3', 5'-pentahydroxyflavan (III), 4-(2, 3-dihydro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-2-yl)-2-methoxyphenol (IV), 2-(3, 4-dimethoxyphenoxy)-tetrahydro-6-(hydroxymethyl)-2H-pyran-3, 4, 5-triol (V), 2, 5-dihydro-3, 5-bis(4-hydroxyphenyl)-2-furanmethanol (VI). **Conclusion** Compound I is a new compound named as ascendenpyranol and other compounds are isolated from *T. ascendens* for the first time.

Key words: *Taxodium ascendens* Brongn.; Taxodiaceae; ascendenpyranol

池杉 *Taxodium ascendens* Brongn. 为杉科落叶杉属大型乔木, 原产美国东南部, 耐水湿, 主要分布于沼泽地区及水湿地。我国江苏南京、南通和浙江杭州、云南昆明、河南鸡公山、湖北武汉等地有栽培, 生

长良好, 作为低湿地的造林树种或用于庭院绿化^[1]。2001年中国科学院武汉植物研究所斯纓等^[2]对池杉的化学成分进行了一些研究, 从池杉叶中分离得到了3个二萜类化合物, 分别为: 18-oxoferruginol

* 收稿日期: 2007-09-10

作者简介: 李子强(1978-), 男, 山东人, 研究方向为天然活性物质的研究与开发。Tel: 13940627851 E-mail: lzq19782004@163.com

* 通讯作者: 谭宁华 E-mail: nhtan@mail.kib.ac.cn

sandaracopimaric acid, *trans*-communic acid。为了对杉科植物化学成分进行系统研究,也为了发现新的活性成分,笔者基于前人的研究工作,选择了前人研究较少的池杉开展了较深入的化学成分研究工作,从中分离得到14个化合物,鉴定了其中6个化合物的结构,分别为:四氢-2,4-二(4-羟基苯基)-2H-吡喃-3,5-二醇(I)、3,5-二(4-羟基苯基)-4-戊烯-1,2-二醇(II)、3,5,7,3',5'-五羟基黄烷(III)、4-(2,3-二氢-3-羟甲基-5-(3-羟丙基)-7-甲氧基苯并咪喃-2基)-2-甲氧基苯酚(IV)、2-(3,4-二甲氧基苯氧基)-四氢-6-羟甲基-2H-吡喃-3,4,5-三醇(V)、2,5-二氢-3,5-二(4-羟基苯基)-2-咪喃甲醇(VI),均为首次从该植物中分离得到,其中化合物I为新化合物,命名为池杉吡喃醇(ascendenpyranol)。

1 仪器、试剂及材料

质谱(MS)用Auto-spec 3000质谱仪测定; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 用AMX-400和DRX-500型核磁共振仪测定(TMS为内标)。柱色谱用硅胶(80~100目、200~300目、400目以上)为青岛美晶化工集团公司产品;薄层色谱用硅胶H、硅胶G及硅胶GF₂₅₄板;反相材料为MCIRP-18。常用显色剂:碘蒸气、5%的硫酸-乙醇溶液。其他试剂均为分析纯,工业试剂重蒸后用。

池杉枝叶采自昆明植物园东园,经中国科学院昆明植物研究所管开云研究员鉴定为杉科落羽杉属植物池杉*Taxodium ascendens* Brongn.,凭证标本存放于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

池杉干燥枝叶11.5 kg,粉碎,用工业丙酮冷浸提取3次,工业甲醇冷浸提取2次,丙酮冷浸提取时间分别为4,3,3 d,甲醇冷浸提取时间分别为7 d。回收溶剂后得丙酮提取物220 g,甲醇提取物210 g。丙酮部分用丙酮和石油醚萃取回收得丙酮部分111 g,石油醚部分109 g。220 g丙酮提取物和210 g甲醇提取物用硅胶柱色谱进行多次常压、加压以及凝胶柱色谱、反相柱色谱等方法分离纯化,分离纯化的洗脱系统包括:氯仿-甲醇、氯仿-丙酮、氯仿-醋酸乙酯、石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮、甲醇-水、甲醇等。得到14个化合物。

3 结构鉴定

化合物I:无色油状物。FAB⁻MS显示其分子离子峰301[M-1]⁺,268,236,134,97,80。结合DEPT谱可得化合物的分子式为C₁₇H₁₈O₅。其

$^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示该化合物有17个碳信号,其中4个季碳 δ 157.9(C-4)、157.3(C-4)、134.4(C-1)和127.5(C-1),12个次甲基 δ 132.5(C-2,6)、127.6(C-2,6)、116.2(C-3,5)、116.0(C-3,5)、88.1(C-7)、84.0(C-8)、81.6(C-8)和51.5(C-7),1个亚甲基 δ 63.1(C-9)。在其 $^1\text{H-NMR}$ 谱中,共有9组峰(14个H),其中8个H为对位取代苯环上的H δ 7.21(2H,d, J =8.5 Hz,H-2,6),6.73(2H,d, J =8.6 Hz,H-3,5),7.24(2H,d, J =8.5 Hz,H-2,6),6.77(2H,d, J =8.5 Hz,H-3,5),其中3个H为连氧的次甲基上的H δ 4.97(1H,d, J =4.2 Hz,H-7),4.58(1H,m,H-8),4.29(1H,q, J =4.4,5.5 Hz,H-8),另一个次甲基上H δ 3.48(1H,t, J =6.4 Hz,H-7),另外2个H为亚甲基上的H δ 5.55(2H,m,H-9)。从该化合物的HMQC谱中,找出与下列碳直接相连的H的信号: δ_{H} 132.5(C-2,6)与 δ_{H} 7.21相连[2×CH]; δ_{C} 127.6(C-2,6)与 δ_{H} 7.24相连[2×CH]; δ_{C} 116.2(C-3,5)与 δ_{H} 6.77相连[2×CH]; δ_{C} 116.0(C-3,5)与 δ_{H} 6.73相连[2×CH]; δ_{C} 88.1(C-7)与 δ_{H} 4.97相连[CH]; δ_{C} 84.0(C-8)与 δ_{H} 4.58相连[CH]; δ_{C} 81.6(C-8)与 δ_{H} 4.29相连[CH]; δ_{C} 63.1(C-9)与 δ_{H} 5.55相连[CH₂]; δ_{C} 51.5(C-7)与 δ_{H} 3.48相连[CH]。从 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY谱中可找出直接相连的片段1,2,3(图1)。 δ_{H} 7.21(H-2,6)与 δ_{H} 6.73(H-3,5)相关, δ_{H} 7.24(H-2,6)与 δ_{H} 6.77(H-3,5)相关,得片段1,2; δ_{H} 4.97(H-7)与 δ_{H} 4.29(H-8)相关, δ_{H} 4.29(H-8)与 δ_{H} 3.48(H-7)相关, δ_{H} 3.48(H-7)与 δ_{H} 4.58(H-8)相关, δ_{H} 4.58(H-8)与 δ_{H} 5.55(H-9)相关,由此得片段3。

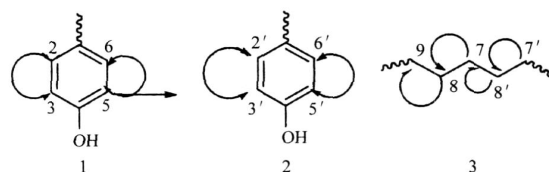


图1 片段1~3

Fig. 1 Fragments of 1-3

从HMBC中可找出远程碳与质子的相关: δ 134.4(C-1)与 δ_{H} 6.77(H-3,5),4.97(H-7)和4.29(H-8)相关, δ 127.5与 δ_{H} 6.73(H-3,5),3.48(H-7)和4.58(H-8)相关,由此得出化学结构式,见图2。

因此,鉴定化合物I的结构为tetrahydro-2,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2H-pyran-3,5-diol,是一个新化合物。

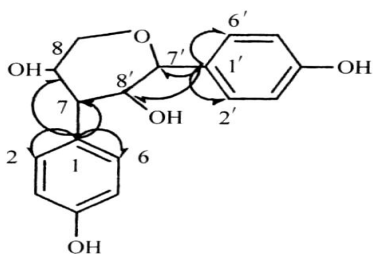


图2 化合物 I 的化学结构式

Fig.2 Structure of compound I

化合物 II: 无色油状物。FAB⁻MS 显示其分子离子峰 285[M - 1]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 3.32 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-7), 3.42 (1H, dd, J = 7.2, 11.5 Hz, H-9a), 3.65 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-9b), 3.84 (1H, m, H-8), 6.02 (1H, dd, J = 8.9, 15.7 Hz, H-8), 6.24 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 6.63 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.69 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 7.02 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 7.07 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ 132.0 (s, C-1), 129.2 (d, C-2, 6), 115.1 (d, C-3, 5), 155.2 (s, C-4), 51.9 (d, C-7), 74.6 (d, C-8), 64.5 (t, C-9), 128.9 (s, C-1), 127.2 (d, C-2, 6), 115.4 (d, C-3, 5), 156.0 (s, C-4), 130.7 (d, C-7), 126.8 (d, C-8)。结合 DEPT 谱推定化合物 II 的分子式为 C₁₇H₁₈O₆。其碳谱和氢谱与已知化合物 agatharesinol 一致^[3], 由此鉴定化合物 II 为 3, 5-bis (4-hydroxyphenyl)-4-pentene-1, 2-diol

化合物 III: 无色油状物。FAB⁻MS m/z: 289 [M - 1]⁺。其碳谱和氢谱数据与已知化合物 3, 5, 7, 3, 5-pentahydroxyflavan^[4]一致, 鉴定化合物 III 为 3, 5, 7, 3, 5-pentahydroxyflavan。

化合物 IV: 无色油状物。FAB⁻MS m/z: 359 [M - 1]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 6.95 (1H, d, J = 1.3 Hz, H-2), 6.75 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-3), 6.81 (1H, s, H-6), 6.71 (1H, s, H-5), 5.48 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-7), 3.56 (2H, t, J = 4.5, 6.3 Hz, H-9), 3.46 (1H, q, J = 6.2, 12.4 Hz, H-9), 3.82 (1H, m, H-9), 3.74 (1H, m, H-8), 1.81 (2H, m, H-8), 2.61 (2H, t, H-7), 3.84 (3H, s, H-5), 3.80 (3H, s, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ 149.1 (s, C-5), 147.6 (s, C-4), 147.5 (s, C-4), 145.2 (s, C-5), 136.9 (s, C-3), 134.9 (s, C-1), 130.0 (s, C-1), 119.8 (d, CH-2), 118.0 (d, CH-2), 116.2 (d, CH-3), 114.4 (d, CH-6), 110.8 (d, CH-5), 89.0 (d, CH-7), 65.1 (t, CH₂-

9), 62.3 (t, CH₂-9), 55.4 (d, CH-8), 35.7 (t, CH₂-8), 32.9 (t, CH₂-7), 56.9 (q, CH₃-5), 56.5 (q, CH₃-3)。结合 DEPT 谱推定化合物 IV 的分子式为 C₂₀H₂₂O₆。其碳谱和氢谱数据与已知化合物 4-(2, 3-dihydro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-2-yl)-2-methoxyphenol 一致^[5], 因此鉴定化合物 IV 为 4-(2, 3-dihydro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-2-yl)-2-methoxyphenol

化合物 V: 白色针状结晶。FAB⁻MS m/z: 315 [M - 1]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 6.66 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 6.81 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-6), 4.78 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-1), 6.85 (1H, s, H-2), 3.44 (1H, m, H-5), 3.40 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, m, H-3), 3.77 (1H, m, H-4), 3.89 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 3.70 (1H, d, J = 5.74 Hz, H-6), 3.79 (3H, s, CH₃-3), 3.76 (3H, s, CH₃-4); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ 153.9 (s, C-1), 151.1 (s, C-3), 146.0 (s, C-4), 113.9 (d, CH-5), 109.3 (d, CH-6), 104.1 (d, CH-1), 103.4 (d, CH-2), 78.2 (d, CH-5), 78.0 (d, CH-2), 75.0 (d, CH-3), 71.5 (d, CH-4), 62.6 (t, CH₂-6), 57.1 (q, CH₃-3), 56.4 (q, CH₃-4)。结合 DEPT 谱推定化合物 V 的分子式为 C₁₄H₂₀O₈。其碳谱和氢谱数据与已知化合物 2-(3, 4-dimethoxyphenoxy)-tetrahydro-6-(hydroxymethyl)-2H-pyran-3, 4, 5-triol 一致^[6], 由此鉴定化合物 V 为 2-(3, 4-dimethoxyphenoxy)-tetrahydro-6-(hydroxymethyl)-2H-pyran-3, 4, 5-triol

化合物 VI: 白色针状结晶。FAB⁻MS m/z: 283 [M - 1]⁺; ¹³C-NMR (100 MHz, Pyridine-d₅) δ 159.1 (s, C-4), 158.8 (s, C-4), 139.7 (s, C-1), 134.1 (s, C-1), 129.0 (d, CH-2 和 CH-6), 125.0 (d, CH-4), 124.8 (s, C-3), 116.6 (d, CH-3 和 CH-5), 116.3 (d, CH-3 和 CH-5), 88.4 (d, CH-2), 87.9 (d, CH-5), 64.7 (t, CH₂-6)。结合 DEPT 谱推定化合物 VI 的分子式为 C₁₇H₁₈O₆。其碳谱和氢谱数据与已知化合物 cryptoresinol 的数据一致^[7], 由此鉴定化合物 VI 的结构为 2, 5-dihydro-3, 5-bis (4-hydroxyphenyl)-2-furanmethanol

参考文献:

[1] 中国科学院中国植物志编委会: 中国植物志 [M]. Vol VII. 北京: 科学出版社, 1978.
 [2] 斯 纓, 张灿奎, 姚喜花, 等. 池杉叶的二萜成分研究 (I) [J]. 武汉植物学研究, 2001, 19(6): 517-520.
 [3] Enzell C R, Thomas B R, Dept S I, et al. Chemistry of the

- order araucariales. II. wood resin of *A gathis australis* [J]. *Acta Chem Scand*, 1965, 19(4): 913-919.
- [4] Samaraweera U, Uvais M. 3, 5, 7, 3', 5'-Pentahydroxyflavan and 3-O-methoxyfriedelan from *Hum bodlia laurifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 565.
- [5] Agrawal P K, Agarwal S K, Rastogi R P C, et al. A new neolignan and other phenolic constituents from *Cedrus deodara* [J]. *Phytochemistry* (Elsevier), 1980, 19(6): 1260-1261.
- [6] Wawrzyczek W P, Kazimierz IA, Landwirtschaftlichen H O P. Colorimetric determination of osmium (VIII) oxide with hydroxyhydroquinone [J]. *Fresenius Anal Chem*, 1967, 228(6): 433.
- [7] Takahashi K, Yasue M, Ogiyama K F A, et al. A norlignan, cryptoresinol, from the heartwood of *Cryptomeria japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(5): 1550-1552.

香鳞毛蕨的化学成分及其细胞毒活性

张彦龙¹, 付海燕¹, 张莹莹¹, 宋庆宇¹, 徐文华¹, 匡海学^{2*}

(1. 黑龙江大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 目的 研究香鳞毛蕨中的化学成分及其生物活性。方法 利用柱色谱和高效液相色谱等现代技术对香鳞毛蕨的化学成分进行分离, 根据理化性质和现代波谱技术并辅以化学方法对化合物进行结构鉴定, 采用MTT法测定化合物对Bel-7402, HCT-8及A-549的细胞毒活性。结果 共鉴定出4个化合物, 分别为京尼平苷(geniposide, I)、3S, 5R, 6R, 7E, 9S-四甲基环己烯型单萜-7-烯-3, 5, 6, 9-四羟基-3-O-βD-葡萄糖吡喃糖苷(3S, 5R, 6R, 7E, 9S-megastigman-7-ene-3, 5, 6, 9-tetraol-3-O-βD-glucopyranoside, II)、(6S, 9R)-3-酮-α紫罗兰醇-9-O-βD-葡萄糖吡喃糖苷[(6S, 9R)-3-oxo-α-ionol-9-O-βD-glucopyranoside, III]、香鳞毛蕨苷a (fragranoside a, IV)。结论 化合物IV为新化合物, 化合物I~III在鳞毛蕨属植物中均为首次发现。药理实验表明, 化合物I、III具有显著的细胞毒活性。

关键词: 香鳞毛蕨; 香鳞毛蕨苷a; 细胞毒活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0648-04

Chemical components from *Dryopteris fragrans* and their cytotoxicity

ZHANG Yan-long¹, FU Hai-yan¹, ZHANG Ying-ying¹, SONG Qing-yu¹,

XU Wen-hua¹, KUANG Hai-xue²

(1. College of Life Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. College of Pharmacy,

Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Harbin 150040, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical components from *Dryopteris fragrans* and their biological activities. **Methods** By means of HPLC and other column chromatography, the chemical components were isolated from *D. fragrans* and their chemical structures were identified by spectral and chemical tests in accordance with their physicochemical characteristics. Furthermore, the cytotoxicity of the chemical components for Bel-7402, HCT-8, and A-549 cells was measured by MTT method. **Results** Four compounds, geniposide (I), 3S, 5R, 6R, 7E, 9S-megastigman-7-ene-3, 5, 6, 9-tetraol-3-O-βD-glucopyranoside (II), (6S, 9R)-3-oxo-α-ionol-9-O-βD-glucopyranoside (III), and fragranoside a (IV) were isolated and identified. **Conclusion** Compound IV is a new compound. And all the other three compounds I-III are found in plants of *Dryopteris Adanson* for the first time. The results of pharmacological experiments indicate that compounds I and III show strong cytotoxicity.

Key words: *Dryopteris fragrans* (L.) Schott; fragranoside a; cytotoxicity

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott 是鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 落叶多年生草本, 生于高寒地区的滑石坡、森林中的碎石坡上和火山周围的岩

浆缝隙中。主要分布于黑龙江省五大连池、塔河县白卡兽山、呼中的大白山的高山地带及小兴安岭北部地区。据北方民间验方记载, 香鳞毛蕨能治疗各种皮

* 收稿日期: 2007-11-02

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(D2005-51); 哈尔滨市重点科技攻关计划项目(GJ2007GH003003)

作者简介: 张彦龙(1966-), 男, 黑龙江省双城人, 副教授, 在站博士后, 主要研究方向为天然药物化学。